

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-230354
 (43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl. G02F 1/1337
 // C08G 69/40
 C08G 69/42

(21)Application number : 08-058557

(71)Applicant : SAGAMI CHEM RES CENTER
 NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.02.1996

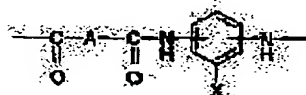
(72)Inventor : NAGASE YUTAKA
 AKIYAMA EIICHI
 TAKAMURA YURIKO
 ISOGAI HIDEYUKI
 TAI HIROYOSHI

(54) POLYAMIDE-BASED LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYER TREATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to align liquid crystal molecules particularly perpendicularly to the increased oblique alignment angle with a substrate by using a liquid crystal alignment treating agent consisting of polyamide having the repeating unit expressed by specific formula and a weight average mol.wt. of a specific value or above.

SOLUTION: The liquid crystal alignment treating agent consisting of the polyamide having the repeating unit expressed by the formula I and the weight average mol.wt. of $\geq 1,000$ is used. In the formula, A is a bivalent organic group constituting dicarboxylic acid, X is the substituent expressed by formula II or III. In the formula II or III, Y1 is an oxygen atom or bivalent organic group expressed by $-\text{CH}_2\text{O}-$, etc., R1 is 8 to 22C alkyl group or fluorine-contained alkyl group, Y2 is a bivalent organic group expressed by $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n$ (n is an integer from 2 to 6), etc., R2 to R6 are 1 to 6C alkyl groups which may be the same or different, m is an integer of ≥ 1 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230354

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 0		G 0 2 F 1/1337	5 2 0
// C 0 8 G 69/40	N S P		C 0 8 G 69/40	N S P
69/42	N S N		69/42	N S N

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-58557	(71) 出願人	000173762 財団法人相模中央化学研究所 神奈川県相模原市西大沼4丁目4番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月21日	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
		(72) 発明者	長瀬 裕 神奈川県相模原市南台1-9-2
		(72) 発明者	秋山 映一 神奈川県大和市下鶴間2786-4
		(72) 発明者	高村 百合子 神奈川県相模原市上鶴間3552-3
		(74) 代理人	弁理士 萼 経夫 (外2名)
			最終頁に続く

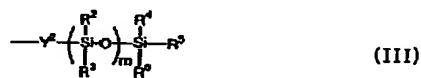
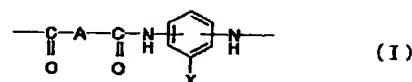
(54) 【発明の名称】 ポリアミド系液晶配向処理剤

(57) 【要約】

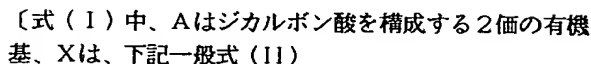
【課題】 液晶分子を基板に対して高められた傾斜配向角に、特に垂直に配向せしめることが可能な液晶配向膜材料を提供する。

【解決手段】 繰り返し単位が下記一般式 (I) [式 (I) 中、A はジカルボン酸を構成する 2 価の有機基、X は一般式 (II) または (III) で表される置換基であり、上記式 (II) または (III) 中、Y¹ は酸素原子、または -CH₂O-、-C(=O)O- もしくは -OC(=O)- で表される 2 価の有機基、R¹ は炭素数 8 ~ 22 のアルキル基または含フッ素アルキル基、Y² は -(CH₂)_n -, -O(CH₂)_n -, -CH₂O(CH₂)_n -, -C(=O)O(CH₂)_n - もしくは -OC(=O)(CH₂)_n - (n は 2 ~ 6 の整数) で表される 2 価の有機基、R² ~ R⁶ は同一または異なっても良く炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、m は 1 以上の整数である。] で表わされ、重量平均分子量が 1000 以上であるポリアミドよりなる液晶配向処理剤。

【化 1】



【化1】



または下記一般式（III）

$$\text{---Y}^2\text{---}\left(\text{Si}\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---O---} \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}\right)_m\text{---Si}\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{---R}^5 \\ | \\ \text{R}^6 \end{array} \quad (\text{III})$$

【0001】

【0002】

【0003】一般に、この様な液晶ディスプレイにおける液晶分子の配向は、基板上に形成された液晶配向膜の性質に強く依存する事が知られている。即ち、液晶分子

10 【0004】従来、垂直配向を含む高い傾斜配向角で液晶分子を配向させる配向処理方法としては、長鎖のアルキル基或いは含フッ素アルキル基等を有する低分子の表面処理剤で基板表面を処理する方法、或いは酸化珪素等を基板表面に蒸着する方法などが代表的な方法であった。また近年、長鎖アルキル基等を有するポリイミド樹脂を配向膜として用いる方法なども提案されている。

【発明が解決しようとする課題】ここで、長鎖アルキル基等を有するシランカップリング剤等に代表される、低分子の表面処理剤で基板面を処理する方法は、液晶分子を一時的には高い傾斜配向角或いは垂直配向させることは可能であるが、一般にその配向の安定性が乏しく、特に加熱などにより配向状態が変化しやすく、実用上信頼性に乏しいことが問題である。また酸化珪素等を蒸着する方法は、配向性能及びその安定性は優れているが、工業的な生産を行う上で生産効率が悪く、実用性の面で必ずしも満足される方法とは言えない。また更に長鎖のアルキル基等を含むポリイミド系樹脂を用いる方法では、高い傾斜配向角更には垂直配向が可能であり、且つ工業的な生産性、配向の安定性等において比較的良好な性能を有することが知られている。

【0006】しかしながらこの場合、一般にはポリイミド前駆体溶液を基板上に塗布したのち、加熱焼成により脱水イミド化させて使用するため、高い焼成温度が必要とされ、特にカラー液晶表示等、ポリイミド膜形成時の焼成温度に制約がある場合にはその使用が限定される問題がある。即ち、従来から膜形成に際して、より低温での加熱焼成により、安定した垂直配向乃至は高い傾斜配向角を与える液晶配向処理剤が望まれていた。

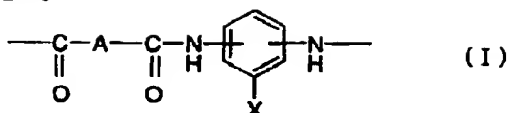
40 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するため剛直な主鎖骨格を有し、かつ優れた表面特性を併せ持つ高分子材料を探索すべく鋭意検討を加えた。その結果、側鎖に長鎖アルキル基、長鎖含フッ素アルキル基またはシロキサン鎖などの疎水性置換基を有するポリアミドが、液晶分子を基板に対して高められた傾斜配向角に、特に垂直に配向せしめることが可能であり、しかも熱的に安定な配向をもたらすことを見出し、本発明に到達した。

50 【0008】即ち、本発明は、繰返し単位が下記一般

式 (I)

【化4】



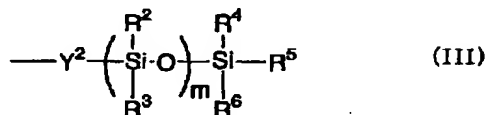
〔式 (I) 中、A はジカルボン酸を構成する 2 価の有機基、X は、下記一般式 (II) 〕

【化5】



または下記一般式 (III) 〕

【化6】



で表される置換基であり、上記式 (II) または (III) 中、Y¹ は酸素原子、または—CH₂O—、—C(=O)O—もしくは—OC(=O)—で表される 2 価の有機基、R¹ は炭素数 8～22 のアルキル基または含フッ素アルキル基、Y² は—(CH₂)_n—、—O(CH₂)_n—、—CH₂O(CH₂)_n—、—C(=O)O(CH₂)_n—もしくは—OC(=O)(CH₂)_n— (n は 2～6 の整数) で表される 2 価の有機基、R²～R⁶ は同一または異なっても良く炭素数 1～6 のアルキル基、m は 1 以上の整数である。〕で表わされ、重量平均分子量が 1000 以上であるポリアミドよりなる液晶配向処理剤に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】前記一般式 (II) 中 R¹ で表されるアルキル基としては、オクチル基、ノニル基、ウンデシル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基及びドコサニル基等の直鎖状アルキル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、2-エチルオクチル基、1-メチルデシル基、2-メチルデシル基、3-メチルデシル基、1-メチルドデシル基、1-メチルテトラデシル基、1-メチルヘキサデシル基、1-メチルオクタデシル基、1-メチルエイコサニル基及び 2-エチルエイコサニル基等の分岐状アルキル基を例示することができる。

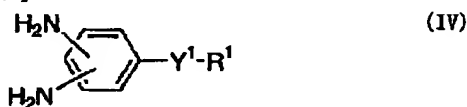
【0010】また、同じく R¹ で表される含フッ素アルキル基としては、上記アルキル基の水素原子が 1 個以上フッ素原子で置換されたものが挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロウンデシル基、ペルフルオ

ロデシル基、ペルフルオロドデシル基、ペルフルオロトリデシル基、ペルフルオロテトラデシル基、ペルフルオロペンタデシル基、ペルフルオロヘキサデシル基、ペルフルオロヘプタデシル基、ペルフルオロオクタデシル基、ペルフルオロエイコサニル基、ペルフルオロドコサニル基、1H、1H-ペンタデカフルオロオクチル基、1H、1H-ヘプタデカフルオロノニル基、1H、1H-ノナデカフルオロデシル基、1H、1H-ヘンイコサフルオロウンデシル基、1H、1H-トリコサフルオロドデシル基、1H、1H-ペンタコサフルオロトリデシル基、1H、1H、2H、2H-トリデカフルオロオクチル基、1H、1H、2H、2H-ヘプタデカフルオロデシル基、1H、1H、2H、2H-ヘンイコサフルオロドデシル基及び 1H、1H、2H、2H-ペンタコサフルオロテトラデシル基等を例示することができる。なお、上記のアルキル基および含フッ素アルキル基は繰り返し単位ごとに任意に異なっても良い。

【0011】また、前記一般式 (III) 中 R²～R⁶ で表わされるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ト-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状または分岐状の低級アルキル基が挙げられる。しかしながら、合成の容易さおよび本発明の液晶配向処理剤としての特性を生かすためには、上記の置換基のうちメチル基が最も好ましい。

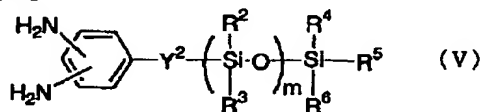
【0012】繰り返し単位が前記一般式 (I) で表わされる本発明に用いられるポリアミドは、例えば、以下に示す合成方法により合成することができる。即ち、下記一般式 (IV) 〕

【化7】



(式中、Y¹ および R¹ は前記定義と同様である。) で表されるジアミン化合物、または下記一般式 (V) 〕

【化8】



(式中、Y²、R²～R⁶ および m は前記定義と同様である。) で表わされるジアミノフェニル末端を有するポリシロキサン化合物と、下記一般式 (VI) 〕

【化9】



(式中、A は前記定義と同様である。) で表わされるジカルボン酸またはその誘導体とを等モル量仕込み、有機溶媒中で通常の方法により重縮合反応を行なうことによ

り合成することができる。

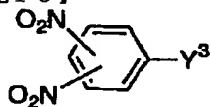
【0013】前記一般式(VI)で表わされるジカルボン酸およびその誘導体の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、1,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸等のジカルボン酸およびこれらの酸ハロゲン化物、酸無水物並びにアルキルエステル化物等が挙げられ、またそれらの二種以上の混合物を使用することもできる。

【0014】上記の重縮合反応は縮合剤の存在下好適に進行するが、ここで用いられる縮合剤としては、モノマーとしてジカルボン酸を用いる場合には、 $(\text{PhO})_3\text{P}$ 、 $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ 、 PhPOCl_2 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}(\text{O})\text{O}$ 、 POCl_3 、 $\text{SOCl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ 、 $\text{Ph}_3\text{P}/\text{C}_2\text{Cl}_6$ 、 SiCl_4 、 Me_2SiCl_2 等を、モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いる場合には、トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン等を例示することができる。また、この反応は有機溶媒中で行うことが好ましく、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどが好適に用いられる。この縮合反応における反応温度は、通常室温から200℃程度の温度範囲が好ましい。一方、モノマーとして上記のジカルボン酸無水物またはアルキルエステル化物を用いる場合には、一般に上記の縮合剤および溶媒を用いずに、ジアミン化合物と混合し真空下、加熱溶融することにより好適に重縮合反応が進行する。

【0015】以上述べたような製造方法により得られる、繰り返し単位が前記一般式(I)で表わされるポリアミドの数平均分子量は1000以上であることが、ポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光散乱法、粘度法等の公知の方法により測定される。

【0016】前記一般式(IV)で表わされるジアミン化合物の製造方法に関しては、例えば、特開平1-180860号、特開平3-281631号、特開平6-136122号等に記載されている。即ち、下記一般式(VI)

【化10】

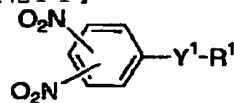


(VII)

(式中、 Y^3 は水酸基、ハロゲン原子、ヒドロキシメチ

ル基、ハロメチル基、カルボキシル基またはハロカルボニル基である。)で表されるジニトロベンゼン誘導体と、 R^1OH または R^1Z (式中、 R^1 は前記定義と同様であり、Zはハロゲン原子である。)で表されるアルコール化合物またはハロアルカン化合物との縮合反応を行い、下記一般式(VIII)

【化11】

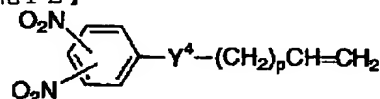


(VIII)

(式中、 Y^1 および R^1 は前記定義と同様である。)で表されるジニトロ化合物を合成し、次に該ジニトロ化合物のニトロ基を還元してジアミノ基に変換することにより、前記一般式(IV)で表わされるジアミン化合物を製造する事ができる。

【0017】一方、前記一般式(V)で表わされるジアミノフェニル末端を有するポリシロキサン化合物の製造方法に関しては、例えば、特開平1-185327号、特開平3-281631号等に記載されている。即ち、下記一般式(IX)

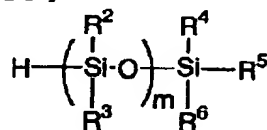
【化12】



(IX)

(式中、 Y^4 は単結合、酸素原子、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ もしくは $-\text{OC}(=\text{O})-$ で表される2価の有機基、pは0~4の整数である。)で表されるアルケニル基を有するジニトロベンゼン誘導体と、下記一般式(X)

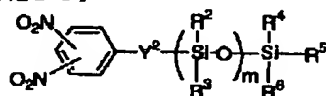
【化13】



(X)

(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ およびmは前記定義と同様である。)で表わされるヒドロシリル末端を有するポリシロキサン化合物とをヒドロシリル化触媒存在下反応させることにより、下記一般式(XI)

【化14】



(XI)

(式中、 Y^2 、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ およびmは前記定義と同様である。)で表わされるジニトロフェニル末端を有するポリシロキサン化合物を合成し、さらに前記一般式(XI)で表わされる化合物のニトロ基を還元してジアミノ

基に変換することにより、前記一般式(V)で表わされるジアミノフェニル末端を有するポリシロキサン化合物を合成することができる。

【0018】ここで用いられるヒドロシリル化触媒としては、白金、白金炭素、塩化白金酸、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、ジシクロペンタジエニルアラチナムジクロリドおよびPt(PhCN)₂Cl₂などの白金系触媒を用いるのが最も一般的であるが、その他にもパラジウムやロジウムを含む金属錯体を使用可能である。例えば、(Ph₃P)₄Pd、(Ph₃P)₂PdCl₂、PhCN)₂PdCl₂、(Ph₃P)₃RhCl、(Ph₂PH)₂RhCl、(Ph₃P)₂(CO)RhCl、[(C₂H₅)₃P]₂(CO)RhClなどを触媒として用いることができる。用いる触媒の量は、前記一般式(IX)で表わされるアルケニル基を有するジニトロベンゼン誘導体に対して通常1/1000~1/10000当量程度で充分である。

【0019】前記一般式(VIII)で表わされるジニトロ化合物および前記一般式(XI)で表わされるジニトロフェニル末端を有するポリシロキサン化合物から、前記一般式(IV)で表わされるジアミン化合物および前記一般式(V)で表わされるジアミノフェニル末端を有するポリシロキサン化合物へそれぞれ導く還元反応は、水素ガス雰囲気下ニッケル、白金、パラジウム、ロジウムなどの金属を触媒とした接触還元を行なうことにより容易に進行する。また、その他にも、ジボラン、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化ジアルコキシアルミニウムナトリウム、水素化ジエチルアルミニウムナトリウム等通常用いられる還元剤と反応させることにより目的とするジアミン誘導体を合成することも可能である。また、塩化亜鉛存在下、トリクロロシラン、トリ-n-プロピルシラン、トリエチルシラン等のヒドロシラン化合物と反応させても目的物を得ることができる。

【0020】本発明に用いられるポリアミドは、主鎖が剛直な高分子からなり、側鎖に長鎖アルキル基、長鎖含フッ素アルキル基またはシロキサン鎖などの疎水性置換基を有しており、該ポリアミドを液晶配向処理剤として用いることにより、液晶分子を基板に対して高められた傾斜配向角に、特に垂直に配向せしめることが可能とな*

る。

【0021】該ポリアミドを液晶配向処理剤として使用するに際しては、上記縮合反応で得られたポリアミド樹脂溶液をそのまま使用する事もできる。また得られたポリアミド溶液から一旦ポリアミドを単離したのち、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリアミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としてはN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0022】また、基板への塗布性を改善する目的から、単独ではこのポリアミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えてもよい。その例としてはブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、トルエン及びキシレン等が挙げられる。また更に、基板への密着性を上げる目的から、シランカップリング剤等の添加剤を適宜使用する事もできる。

【0023】この様にして得られたポリアミド溶液をスピンコート、印刷法等により基板上に塗布し、加熱により溶媒を蒸発させることによって基板上にポリアミド膜を形成することが出来る。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80~200℃の温度で十分である。この場合のポリアミド膜の膜厚は特に限定されるものではないが、一般には液晶表示素子用の配向処理剤としては100~3000Åが適当である。

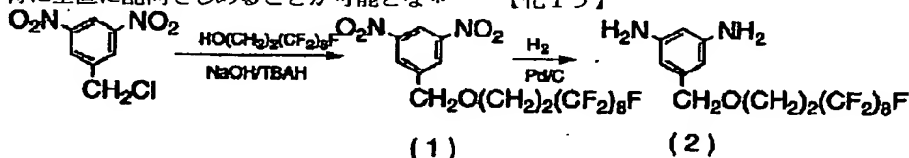
【0024】液晶分子を単に垂直に配向させる場合には、上記のようにポリアミド膜を形成した二枚の基板の膜面を対向させ、その間に液晶を挟持することにより垂直配向を得ることができる。また目的により、形成された膜表面をラビング処理して使用することもできる。この場合、液晶分子をラビング方向に沿って、高い傾斜配向角で配向させることが可能である。

【0025】

【実施例】以下、実施例および参考例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明がこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

参考例1

【化15】



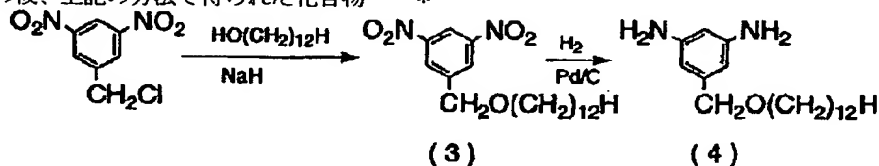
3, 5-ジニトロベンジクロリド5.0g(23mmol)、1H, 1H, 2H, 2H-ヘキサデカフルオロ-1-デカノール16.0g(35mmol)および硫酸水素※50

※テトラ-n-ブチルアンモニウム1.1g(3.1mmol)をテトラヒドロフラン50mlに溶解し、水酸化ナトリウム2.4g(60mmol)を水4mlに溶解した溶

液を加え、室温にて一晩攪拌した。反応液をジエチルエーテルにて抽出し有機相を分取した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧除去して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(1)で表わされる1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-1-デシル3, 5-ジニトロベンジルエーテル13.3g(収率; 90%)を黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-NMRおよびIRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 2.60 (m, 2H), 3.95 (t, 2H, J=13.0Hz), 4.74 (s, 2H), 8.53 (d, 2H, J=2.0Hz), 8.97 (t, 1H, J=2.0Hz)
IR ν (neat, cm⁻¹); 3110, 2850, 2890, 1640, 1600, 1540 (-NO₂), 1470, 1340 (-NO₂), 1220 (C-F), 1140 (C-O-C), 1000, 875, 805, 720

【0026】次に、5%パラジウムカーボン粉末(日本エンゲルハルト社製)1.0g(0.47mmol)をエタノール20mlに懸濁し、15分間水素を通じて触媒を活性化した。その後、上記の方法で得られた化合物



60%水素化ナトリウム7.3g(180mmol)をアルゴン雰囲気下ヘキサンで洗浄し、無水テトラヒドロフラン100mlに分散させた後、ドデシルアルコール30.0g(160mmol)を加え50℃で7時間攪拌した。次に、反応液を0℃に冷却し、3, 5-ジニトロベンジクロリド15.0g(69.3mmol)を無水テトラヒドロフラン150mlに溶解した溶液を加えた。さらに室温で一晩攪拌し、水を加えジクロロメタンで抽出した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧除去しシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(3)で表わされるドデシル3, 5-ジニトロベンジルエーテル7.31g(収率; 28.8%)を白色固体として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-NMRおよびIRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 0.88 (t, 3H, J=6.9Hz), 1.26 (m, 18H), 1.68 (m, 2H), 3.59 (t, 2H, J=6.6Hz), 4.69 (s, 2H), 8.54 (d, 2H, J=2.1Hz), 8.96 (t, 1H, J=2.1Hz)

* (1) 5.0g(11mmol)をエタノール20mlおよびTHF5mlに溶解した溶液を加え、一晩水素を通じながら還元反応を行なった。触媒を濾去した後、溶媒を減圧除去して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(2)で表わされる1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-1-デシル3, 5-ジアミノベンジルエーテル3.3g(収率; 78%)を淡黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-NMR、IRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 2.48 (m, 2H), 3.57 (bs, 4H), 3.79 (t, 2H, J=13.4Hz), 4.11 (s, 2H), 6.01 (t, 1H, J=2.1Hz), 6.13 (d, 2H, J=2.1Hz)

IR ν (neat, cm⁻¹); 3370 (-NH₂), 3210, 2940, 2880, 1600, 1478, 1370 (-NH₂), 1220 (C-F), 1150, 1125 (C-O-C), 1025, 1000, 980, 960, 935, 830

【0027】参考例2
【化16】

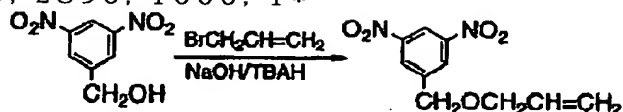
※ IR ν (KBr, cm⁻¹); 3100, 2920, 2850, 1820, 1620, 1530 (-NO₂), 1480, 1465, 1350 (-NO₂), 1320, 1140, 1120, 1075, 1025, 990, 880, 805, 720

【0028】次に、5%パラジウムカーボン粉末(日本エンゲルハルト社製)1.20g(0.56mmol)をエタノール80mlに懸濁し、15分間水素を通じて触媒を活性化した。その後、上記の方法で得られた化合物(3)6.51g(17.8mmol)をエタノール20mlに溶解した溶液を加え、一晩水素を通じながら還元反応を行なった。触媒を濾去した後、溶媒を減圧除去して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(4)で表わされるドデシル3, 5-ジアミノベンジルエーテル4.12g(収率; 76%)を白色固体として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-NMR、IRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 0.88 (t, 3H, J=6.8Hz), 1.28 (m, 18H), 1.60 (m, 2H), 3.43 (t, 2H, J=6.

11
8 Hz), 3.54 (bs, 4H), 4.32 (s, 2H), 5.95 (t, 1H, J=2.1 Hz), 6.10 (d, 1H, J=2.1 Hz)
IR ν (KBr, cm⁻¹); 3400 (-NH₂), 3200, 2950, 2890, 2850, 1600, 1*

12
*460, 1360 (-NH₂), 1190, 1100, 1090, 810
【0029】参考例3
【化17】

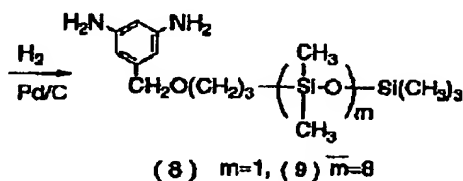
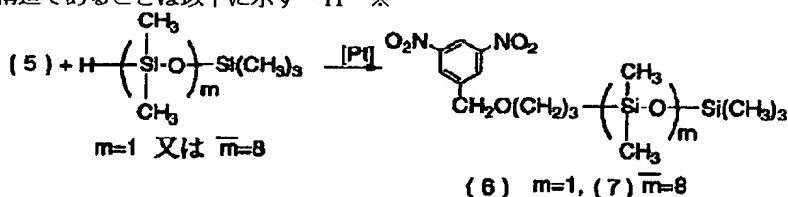


(5)

3, 5-ジニトロベンジルアルコール20.0 g (101 mmol)、3-ブロモプロペン22 ml (254 mmol) および硫酸水素テトラ-*n*-ブチルアンモニウム2.0 g (5.89 mmol) をテトラヒドロフラン100 ml に溶解し、水酸化ナトリウム8.0 g (200 mmol) を水16 ml に溶解した溶液を加え、室温にて一晩撹拌した。反応液をジエチルエーテルにて抽出し有機相を分取した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧除去して粗生成物を得、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(5)で表わされるアリル3, 5-ジニトロベンジエーテル19.1 g (収率; 80%) を黄色油状物として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-※

※NMRおよびIRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 4.17 (d, 2H, J=6.5 Hz), 4.71 (s, 2H), 5.35 (m, 2H), 6.00 (m, 1H), 8.54 (d, 2H, J=2.0 Hz), 8.94 (t, 1H, J=2.0 Hz)
IR ν (neat, cm⁻¹); 3110, 2880, 1630, 1600, 1540, 1470, 1345 (-NO₂), 1265, 1225, 1120 (C-O-C), 1075, 990, 910, 810, 758, 725
【0030】参考例4, 5
【化18】



参考例3で得られた化合物(5)2.00 g (8.40 mmol) およびペンタメチルジシロキサン2.46 ml (12.6 mmol) をアルゴン雰囲気下無水テトラヒドロフラン10 ml に溶解し、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の2 wt. % キシレン溶液を0.08 ml 加えた。この溶液を60℃で18時間撹拌した後、溶媒を減圧留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(6)で表わされる3-(3, 5-ジニトロベンジロキシ)プロピルペンタメチルジシロキサン3.10 g (収率; 95%) を淡黄色液体として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-NMR、IRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 0.06 (s, ★50

★15H), 0.55 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 3.55 (t, 2H, J=6.8 Hz), 4.68 (s, 2H), 8.58 (d, 2H, J=2.0 Hz), 8.94 (t, 1H, J=2.0 Hz)
IR ν (neat, cm⁻¹); 3110, 2960, 2875, 1595, 1545 (-NO₂), 1395 (-NO₂), 1255 (Si-C), 1120, 1060 (SiOSi), 840, 730
【0031】次に、5%パラジウムカーボン粉末(日本エンゲルハルト社製)0.29 g (0.14 mmol) をエタノール20 ml に懸濁し、上記の方法で得られた化合物(6)2.63 g (6.81 mmol) を加え、一晩水素を通じながら還元反応を行なった。触媒を濾去した後、溶媒を減圧留去して粗生成物を得、シリカゲルカラムク

ロマトグラフィーにて精製した。その結果、上記構造式(8)で表わされる3-(3,5-ジアミノベンジルオキシ)プロピルペンタメチルジシロキサン1.44g(収率:65%)を淡褐色液体として得た。なお、生成物が上記の構造であることは以下に示す¹H-NMR、IRスペクトルから確認した。

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 0.05 (s, 15H), 0.50 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 3.40 (t, 2H, J=7.0Hz), 3.53 (bs, 4H), 4.32 (s, 2H), 5.94 (t, 1H, J=2.0Hz), 6.10 (d, 2H, J=2.0Hz)
IR ν (neat, cm⁻¹); 3425 (-NH₂), 3355, 3220, 2960, 2860, 1600, 1475, 1370 (-NH₂), 1255 (Si-C), 1190, 1060 (SiOSi), 840, 775, 755, 685

【0032】上記の反応において、ペンタメチルジシロキサンの代わりに片末端ヒドロポリジメチルシロキサン(平均重合度バーm=7.8, Makromol. Chem., Vol.193, p.1509-1519 (1992) 記載の方法により製造)を化合物(5)に対してほぼ等モル量(5.00g)用い、上記と同様な反応および精製を行い、ジニトロ化合物(7)(5.60g)およびジアミン化合物(9)(4.60g)が淡黄色粘性液体としてそれぞれ得られた。化合物(7)および(9)の¹H-NMR、IRスペクトルを以下に示す。なお、¹H-NMRスペクトル*

*のピーク強度比から算出した化合物(7)および(9)のシロキサン成分の平均重合度バーmはそれぞれ8.0および8.1であった。

化合物(7):

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 0.08 (s, (6m+9)H), 0.89 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 3.56 (t, 2H, J=6.8Hz), 4.69 (s, 2H), 8.46 (d, 2H, J=2.0Hz), 8.90 (t, 1H, J=2.0Hz)

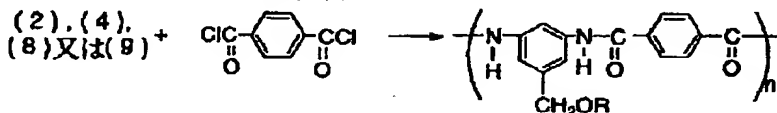
IR ν (neat, cm⁻¹); 2980, 1550 (-NO₂), 1345 (-NO₂), 1260 (Si-C), 1100-1000 (SiOSi), 800

化合物(9):

¹H-NMR δ (CDCl₃, ppm); 0.10 (s, (6m+9)H), 0.89 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 3.43 (t, 2H, J=7.0Hz), 3.58 (bs, 4H), 4.35 (s, 2H), 5.98 (t, 1H, J=2.0Hz), 6.13 (d, 2H, J=2.0Hz)

IR ν (neat, cm⁻¹); 3370 (-NH₂), 2950, 2860, 1600, 1530, 1470, 1350 (-NH₂), 1260 (Si-C), 1190, 1100-1000 (SiOSi), 840

【0033】実施例1~4: ポリアミドの合成【化19】



(PA-1): R=(CH₂)₂(CF₂)₃F

(PA-2): R=(CH₂)₁₂H

(PA-3): R=(CH₂)₃-Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₃

(PA-4): R=(CH₂)₃- $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m$ -Si(CH₃)₃
(m=8)

参考例1, 2および4で得られたジアミン化合物(2)、(4)、(8)および(9)と、テレフタル酸ジクロリドとをそれぞれ表1に記載の量秤量し、無水テトラヒドロフランに溶解した溶液(モノマー濃度: 約0.1mol/l)にトリエチルアミンをモノマーに対して約3等量加え、アルゴンガス雰囲気下室温にて一晩攪拌し重縮合反応を行なった。次に、反応溶液を過剰のメタノールに注ぎポリマーを沈澱せしめた後、得られたポリ*

※マーを濾別し乾燥させた。その結果、上記(PA-1)~(PA-4)で表わされる構造のポリアミドがそれぞれ下記表1に記載の収量で得られた。得られたポリアミドのIRスペクトルを以下に示す。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算値としての数平均分子量および重量平均分子量を測定した。結果を下記表1にまとめて示す。

(PA-1)のIRスペクトル(KBr, cm⁻¹); 3

15
350 (—NH), 2950, 2830, 1660, 1610, 1550, 1450, 1425, 1280, 1200 (C—F), 1150, 1120, 1100, 1020, 860, 800, 710, 680, 660
(PA-2)のIRスペクトル(KBr, cm^{-1}); 300 (—NH), 2950, 2890, 2850, 1660, 1600, 1550, 1460, 1420, 1120, 1090, 1020, 860, 810, 720, 680
(PA-3)のIRスペクトル(KBr, cm^{-1}); 300 (—NH), 2950, 2960, 2850, 1*

16
*660, 1610, 1545, 1500, 1445, 1420, 1360, 1320, 1250 (Si—C), 1180, 1050 (SiOSi), 840, 800, 720, 680
(PA-4)のIRスペクトル(KBr, cm^{-1}); 3450 (—NH), 2960, 1655, 1615, 1550, 1500, 1450, 1425, 1260 (Si—C), 1180, 1100—1000 (SiOSi), 840, 800, 680
【0034】
【表1】

表1

実施例 番号	化合物番号	用いたジアミン とその量(g)	テレフタル酸ジ メチルの量(g)	収量 (g)	数平均 分子量	重量平均 分子量
1	(PA-1)	(2), 2.50	0.87	2.38	2.09×10^4	3.29×10^4
2	(PA-2)	(4), 2.00	1.33	2.58	1.47×10^4	1.88×10^4
3	(PA-3)	(8), 0.72	0.44	0.37	1.81×10^4	2.50×10^4
4	(PA-4)	(9), 2.25	0.65	2.44	2.35×10^4	4.51×10^4

【0035】実施例5

実施例1で得られたポリアミド(PA-1)0.6gをNMP10gに溶解し、透明電極付きガラス基板に塗布した後、180℃で乾燥させてポリアミド塗膜を形成させた。この塗膜付き基板2枚を50μmのスペーサーを挟んで互いに塗膜面を対向させて組み立て、液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入してセルを作製した。このセルを偏光顕微鏡クロスニコル中で観察したところ均一な暗視野であった。ステージ上でセルを回転させたが、明暗の変化はなかった。このセルのコノスコープ像を観察したところ、視野の中心付近に明瞭なアイソジャイアーが観測され、液晶は基板面に対し垂直に配向している事が分かった。次に、このセルを95℃に加熱して液晶を等方相化させた後、徐冷してネマティック相に戻した。熱処理前後でセルのアイソジャイアーに変化は見られなかった。

【0036】実施例6

実施例2で得られたポリアミド(PA-2)0.6gをNMP10gに溶解し、実施例1と同様にしてセルを作製し、偏光顕微鏡観察したところ、視野の中心付近に明瞭なアイソジャイアーが観測され、液晶は基板面に対し垂直に配向していることが分かった。次に、このセルを95℃に加熱して液晶を等方相化させた後、徐冷してネマティック相に戻した。熱処理前後でセルのアイソジャイアーに変化は見られなかった。

【0037】実施例7

実施例4で得られたポリアミド(PA-4)0.6gをNMP10gに溶解し、実施例1と同様にしてセルを作製し、偏光顕微鏡観察したところ、視野の中心付近に明瞭なアイソジャイアーが観測され、液晶は基板面に対し

※垂直に配向していることが分かった。次に、このセルを95℃に加熱して液晶を等方相化させた後、徐冷してネマティック相に戻した。熱処理前後でセルのアイソジャイアーに変化は見られなかった。

【0038】実施例8

実施例1で得られたポリアミド(PA-1)0.6gをNMP10gに溶解し、二枚の透明電極付きガラス基板に塗布した後、180℃で乾燥させてポリアミド塗膜を形成させた。この塗膜表面を一定方向にラビング処理したのち、50μmのスペーサーを挟んで塗膜面を対向させラビング方向を反平行にして組み立てた。これに液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入して液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡クロスニコル中で観察したところ均一な配向状態であり、セルをクロスニコル中で回転させたところ明暗が見られた。このセルについて、結晶回転法により傾斜配向角を測定したところ、15°以上の高い値を示した。

【0039】実施例9

実施例2で得られたポリアミド(PA-2)0.6gをNMP10gに溶解し、二枚の透明電極付きガラス基板に塗布した後、180℃で乾燥させてポリアミド塗膜を形成させた。この塗膜表面を一定方向にラビング処理したのち、50μmのスペーサーを挟んで塗膜面を対向させラビング方向を反平行にして組み立てた。これに液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入して液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡クロスニコル中で観察したところ均一な配向状態であり、セルをクロスニコル中で回転させたところ明暗が見られた。このセルについて、結晶回転法により傾斜配向角を測定したところ、15°以上の高い値を示した。

【0040】実施例10

実施例3で得られたポリアミド(PA-3)0.15gをDMAC1.5gに溶解し、二枚の透明電極付きガラス基板に塗布した後、160℃で乾燥させてポリアミド塗膜を形成させた。この塗膜表面を一定方向にラビング処理したのち、50μmのスパーサーを挟んで塗膜面を対向させラビング方向を反平行にして組み立てた。これに液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入して液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡クロスニコル中で観察したところ均一な配向状態であり、セルをクロスニコル中で回転させたところ明暗が見られた。このセルについて、結晶回転法により傾斜配向角を測定したところ、15°以上の高い値を示した。

【0041】実施例11

実施例4で得られたポリアミド(PA-4)0.6gをNMP10gに溶解し、二枚の透明電極付きガラス基板に塗布した後、180℃で乾燥させてポリアミド塗膜を

形成させた。この塗膜表面を一定方向にラビング処理したのち、50μmのスパーサーを挟んで塗膜面を対向させラビング方向を反平行にして組み立てた。これに液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入して液晶セルを作製した。このセルを偏光顕微鏡クロスニコル中で観察したところ均一な配向状態であり、セルをクロスニコル中で回転させたところ明暗が見られた。このセルについて、結晶回転法により傾斜配向角を測定したところ、15°以上の高い値を示した。

【0042】

【発明の効果】本発明の液晶配向処理剤を用いることにより、液晶分子を基板に対して高められた傾斜配向角に、特に垂直に配向せしめることができ、しかも熱的に安定な配向をもたらすので、垂直配向を含む高い傾斜配向角を有する液晶ディスプレイを容易に製造することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 磯貝 英之

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 袋 裕善

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内